

Aplikasi dan Peranan Pelarut Ramah Lingkungan (*Room Temperature Ionic Liquid, RTIL*) dalam Proses Konversi Lignoselulosa: Review

Mahreni

Prodi Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri Universitas Pembangunan Nasional "Veteran" Yogyakarta
Jl. SWK. 104 Lingkar Utara Condong Catur Yogyakarta (55283)

Email: mahreni_03@yahoo.com/mahrenia@gmail.com

Abstract

Bio refinery process has an important role in the ethanol production made of the renewable resources especially agricultural waste (lignocelluloses). Lignocelluloses (woods, grass, leaves) usually consist of (i) lignin, (ii) cellulose, (iii) hemicelluloses and, (iv) other small molecules such as tannins, turpentine, waxes and fats. Lignin is a part of the non biodegradable lignocelluloses, non sugar compound, and must be separated before the cellulose and hemicelluloses could be use as starting materials in the ethanol production. Delignification process using conventional method as well as explosive steam process fibres (SEF) is the heating process of lignocelluloses in the alkaline solution at high temperature and pressure (212°C and 20 atm). The result is a fibre (cellulose and hemicelluloses) and lignin-containing solution that has been fragmented. SEF process leaves chemical waste and is not economic. In addition, the residual lignin that is deposited on the surface of the fibre (5% lignin) requires further process by bleaching. Ionic liquid (RTIL) is one of many solution for delignification. RTIL is a liquid salt at room temperature and has the ability to dissolve various type of organic and inorganic components so that are very wide spread used such as: in the electrochemistry, bio-refinery and heavy metal waste treatment. RTIL solvent that is suitable for lignocelluloses are the type of imidazolium. RTIL role in the lignocelluloses dissolution is acetylation by cation interaction (aromatic group that is positively charged) of the RTIL with the lignin in the lignocelluloses. The result is celluloses that are hydrolyzed enzymatically prepared and fermentation to produces bio-ethanol. Delignification process using RTIL solvent can be performed at low temperature and pressure (below 100°C and atmospheric pressure) and almost all the lignin can be separated from the fibre. Solvent separation by adding anti-solvent. The boiling temperature of the RTIL is above 300°C that is why the vapour pressure would be very low and almost all the solvent can be reused. Weaknesses are the solvent still relatively expensive, therefore the attempt to industrial scale production of solvent is a challenge in an effort to decrease the dependency from fossil energy usage.

Keywords: renewable energy, lignocelluloses, bio ethanol, delignification, clean technology.

1. Pendahuluan

Biomasa (kayu, rumput-rumputan, limbah pertanian, limbah padat seperti kertas bekas) merupakan bahan baku *biofuel* generasi kedua untuk menghasilkan hidrogen, etanol, biodiesel dan diharapkan dapat mengurangi ketergantungan terhadap *fossil fuel* (Mahreni dan Ilcham, 2011). Pengolahan awal (*pretreatment*) masih menjadi hambatan (*bottleneck*) dalam proses pengolahan lignoselulosa menjadi *biofuel* (Wilpiszewska et al, 2011). Pada saat ini dikenal proses pengolahan pendahuluan secara kimia, fisika, biologi dan proses kombinasi yang telah digunakan di dalam proses pembuatan etanol dari biomasa. Proses biologi relatif lambat sehingga tidak menarik untuk produksi skala industri. Proses fisika boros energy karena dilakukan pada suhu dan tekanan tinggi (20 atm, 220°C) dan proses kimia menyisakan limbah, oleh karena itu menemukan satu proses baru yang tepat (ekonomis dan ramah lingkungan) sangat penting

untuk komersialisasi *biofuel* dari biomasa (Valeri et al, 2011).

Lignoselulosa terdiri dari *cellulose*, *hemicellulose*, dan *lignin*. Selulosa dan hemiselulosa adalah polimer karbohidrat tersusun oleh monosakarida dengan komposisi 50-70 % berat kering dan lignin sekitar 20%, sisanya adalah abu dan logam-logam seperti kalium dan natrium. Salah satu jalur konversi biomasa menjadi *biofuel* (etanol) ditampilkan pada gambar 1. Rangkuman proses pendahuluan ditampilkan pada Tabel 1.

Tahapan proses konversi lignoselulosa menjadi etanol secara garis besar meliputi: (i) delignifikasi (pemisahan lignin), (ii) hidrolisis (pemutusan ikatan polimer polisakarida menjadi monomer monosakarida), (iii) detoksifikasi (menghilangkan bahan kimia yang menghambat proses biokimia), (iv) fermentasi (konversi monomer gula menjadi alkohol) dan (v) pemurnian produk. Lignin merupakan komponen rekalsitran (*non*

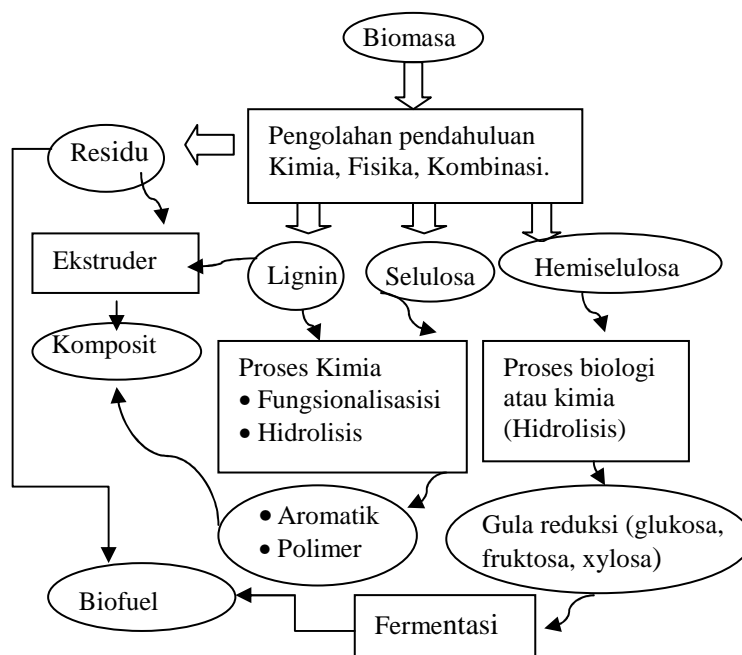
biodegradable), oleh karena itu lignin harus dipisahkan sebelum proses hidrolisis dan fermentasi. Pemisahan lignin dapat dilakukan dengan cara fisika, secara kimia, biologi atau kombinasi proses. AFEX adalah proses kombinasi fisika –kimia dan Bioorganosolv adalah salah satu contoh proses kombinasi bio-kimia. Kombinasi proses lebih baik dibandingkan dengan proses tunggal. Proses kimia bisa dilakukan di dalam suasana asam, basa atau netral (Dimitris, 2008; Waldron, 2009).

Proses yang disebutkan di atas menyisakan bahan kimia yang akan menjadi limbah dan menjadi beban lingkungan. Untuk meminimasi limbah, proses delignifikasi pada saat ini dilakukan dengan menggunakan ion cair. Ion cair adalah

pelarut yang dapat melarutkan baik komponen organik dan anorganik, suhu didih tinggi, stabil, bersifat biodegradasi, pelarut dapat digunakan kembali karena tidak ada kehilangan pelarut yang disebabkan oleh penguapan. Pada saat ini ion cair digunakan diberbagai bidang misalnya sebagai katalis, media pelarut dalam sintesis nanomaterial, dalam bidang elektrokimia dan dalam bidang analitik. Dalam makalah ini akan dijelaskan mengenai sintesis ion cair, aplikasi ion cair dalam proses pengolahan biomasa menjadi biofuel dengan menekankan pada proses pendahuluan yang selama ini menggunakan bahan kimia asam, basa atau asam organik volatile (VOS).

Tabel 1. Proses delignifikasi lignoselulosa.

Metoda	Perlakuan
Mekanik	Pengecilan ukuran
Autohidrolisis	Penguapan bertekanan, air panas bertekanan, pengolahan superkritik
Perlakuan asam	Asam sulfat, fosfat, klorida encer, asam pekat dan asam asetat.
Perlakuan basa	Natrium hidroksida, kalsium hidroksida, ammonia, hidrogen peroksida.
Perlakuan dengan pelarut organik	Etanol, butanol, fenol, metanol



Gambar 1. Diagram alir konversi biomasa menjadi bahan bakar alkohol dan bahan kimia lain.

2. Kajian Pustaka

2.1 Proses delignifikasi konvensional

Proses pendahuluan dilakukan sebelum delignifikasi dengan tujuan untuk memperluas permukaan dengan mengecilkan ukuran biomasa melalui proses: (i) *preconditioning* (mengecilkan ukuran sampai dengan 10-50 mm), (ii) *chipping* (mengecilkan ukuran sampai dengan 10-30 mm),

grinding dan *milling* (0,2-2) mm. Pengecilan ukuran lebih lanjut sampai dibawah 0,4 mm hanya sedikit meningkatkan kecepatan hidrolisis. Proses pendahuluan secara fisika dapat menurunkan kristalinitas selulosa dan derajat polimerisasi selulosa dan hemiselulosa. Proses pendahuluan secara fisika dapat juga dilakukan menggunakan radiasi sinar gama. Sinar gama dapat memutuskan

ikatan β -1,4 glycosidic dan memperluas permukaan dan mengurangi derajat kristalinitas selulosa. Proses ini mahal sehingga tidak sesuai untuk produksi alkohol dari biomasa skala industri.

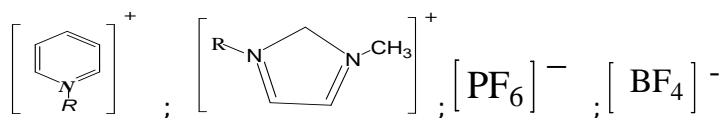
Proses delignifikasi merupakan pengolahan tahap awal apabila biomasa akan dikonversi menjadi biofuel (etanol). Lignin adalah bagian dari lignoselulosa bukan gula adalah polimer dari unit phenylpropane yang dihubungkan oleh ikatan eter. Fungsi lignin adalah sebagai pelindung terhadap serangan mikrobia pada tanaman dan hanya beberapa jenis mikroorganisme seperti fungi akar putih dapat mendegradasi lignin. Lignin berikatan dengan selulosa dan disebut lignin-karbohidrat kompleks (LCC) melalui ikatan hidrogen. Untuk memisahkan lignin dari selulosa dan hemiselulosa harus memutuskan ikatan hidrogen sehingga lignin akan terpisah. Delignifikasi secara bio dapat dilakukan dengan bantuan enzim *lignin peroxidase* yang dihasilkan oleh fungi akar putih (*white root fungi*). Spesies fungi lain misalnya *Phanerochaete chrysosporium*, *Phlebia radiata*, *Dichmitus squaleus*, *Rigidosporus lignosus*, dan *Jungia separabilis* adalah golongan fungi yang dapat menghasilkan enzim-enzim peroksidase. Enzim peroksidase yang dihasilkan oleh fungi akar putih dapat menguraikan lignin dan selulosa karena menghasilkan enzim lignin peroksidase, polyphenol oksidase, manganese peroksidase dan laccase (menguraikan lignin). Kelemahan menggunakan proses bio adalah lambat sehingga tidak sesuai untuk digunakan pada skala industri. Waktu tinggal antara 10-14 hari dan kondisi harus dikontrol dengan ketat serta memerlukan tempat yang luas. Sehingga proses delignifikasi secara biologi kurang diminati.

Proses delignifikasi secara kimia menggunakan bahan kimia seperti asam, basa atau pelarut organik. Bahan kimia alkali seperti NaOH, KOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, hydrazine dan ammonia anhydrous dapat menyebabkan biomasa bengkak (*swell*). Pembengkakan dapat memperluas permukaan kontak dan juga dapat menurunkan derajat polimerisasi dan kristalinitas selulosa. Larutan alkali dapat memutuskan ikatan antara lignin dan selulosa-hemiselulosa sehingga mempermudah peruraian selulosa menjadi monosakarida dan mempermudah pemanfaatan selulosa oleh mikroorganisme dalam fermentasi alkohol. Disamping itu larutan alkali juga dapat memisahkan asetat dan asam uronic lain yang melekat pada hemiselulosa yang menghalangi penetrasi mikroorganisme ke permukaan selulosa. Larutan alkali efektif digunakan sebagai pelarut pada biomasa yang kandungan ligninnya rendah seperti pada limbah pertanian. Larutan asam sulfat, klorida dan fosfat dengan kadar 4% dapat digunakan untuk hidrolisis biomasa tetapi setelah dipisahkan dari biomasa harus dinetralkan menggunakan larutan alkali. Asam pekat tidak dianjurkan karena korosif.

Proses fisika-kimia meliputi pengolahan menggunakan uap bertekanan tinggi, pengolahan air panas, oksidasi basah dan pengolahan ammonia cair. Proses kimia-fisika memerlukan kondisi suhu dan tekanan serta bahan kimia untuk menguraikan biomasa menjadi lignin-selulosa dan hemiselulosa. Pada proses uap bertekanan menggunakan uap dengan tekanan 0,7 sampai dengan 4,8 Mpa. Selama beberapa detik-beberapa menit pada suhu 160-240°C. Hasil olahan adalah komponen-komponen hasil peruraian hemiselulosa di mana hemiselulosa adalah komponen yang relatif lebih larut di dalam fasa cair selama proses penekanan sementara lignin dapat terurai pada suhu yang lebih tinggi. Selulosa masih dalam fasa padat yang relatif lebih mudah dihidrolisis menggunakan asam atau enzim. Pengolahan uap bertekanan (SP) lebih efektif dengan menambahkan asam seperti asam sulfat, SO_2 , CO_2 sebagai katalis. Menggunakan katalis dapat meningkatkan gula reduksi dari hemiselulosa, menurunkan produk penghambat biodegradasi dan meningkatkan kecepatan hidrolisis selulosa. Proses ini menguntungkan karena hanya sedikit menggunakan bahan kimia sedangkan kelemahannya adalah tidak bisa menguraikan ikatan lignin-karbohidrat dengan sempurna menyebabkan endapan lignin yang terlarut dipermukaan selulosa sehingga menghambat biodegradasi selulosa. Pengolahan SP efektif untuk biomasa keras dan limbah pertanian. Proses ini dalam proses komersialisasi. Sementara SP tanpa katalis sudah dikomersialisasikan dengan nama proses Masonite untuk memproduksi fibre-board dan produk lain.

2.2 Sintesis RTIL

RTIL mempunyai beberapa keistimewaan dibandingkan dengan pelarut organik: (i) tidak volatile, (ii) jenis pasangan kation dan anion dapat ditukar dengan mudah sehingga dapat membuat RTIL dengan sifat tertentu, (iii) konduktivitas ion tinggi, (iv) stabil, (v) tidak mudah terbakar, (vi) derajat solvasi tinggi, (vii) pelarut yang baik untuk komponen organik dan anorganik, (viii) daerah suhu didih luas sampai dengan 300°C. Jenis pasangan kation dan anion yang dipilih menentukan suhu didih, densitas, kekentalan, suhu leleh dan kelarutan RTIL. Kation adalah komponen organik dengan berat molekul besar dengan suhu leleh rendah. Sifat stabilitas RTIL lebih ditentukan oleh jenis anion. Suhu leleh dapat berubah sesuai dengan jenis pasangan anion-kation dan panjang rantai alkil kation. Dua contoh struktur kimia kation dan anion ditampilkan pada Gambar 2. Dengan mengganti jenis pasangan kation dan anion, dapat dibuat ribuan bahkan jutaan jenis RTIL dengan sifat kimia-fisika yang berbeda (Dimitris, 2008).



Gambar 2. Contoh kation (N-alkyl-pyridinium) dan (alkylmethylimidazolium) dan anion heksafluoro phosphate dan tetrafluoroborat.

Contoh pembuatan Benzimidazoliumklorida (BmimCl) salah satu RTIL untuk melarutkan biomasa: 0,25 mol benzilklorid ditambah dengan 0,23 mol (1-methylimidazole) ditambah pelarut CH_3CN dan dimasukkan ke dalam labu leher tiga yang volumenya 250 ml dilengkapi dengan kondensor (refluks). Campuran dialiri gas argon selama 48 jam. Kemudian pelarutnya diupkan,

residunya adalah RTIL Benzimidazolium klorida. Residu dikeringkan pada suhu 120°C pada tekanan vakum sambil diaduk selama 24 jam dan produk RTIL berbentuk gel. Untuk pembuatan RTIL lainnya bisa dilihat pada (Dimitris et al, 2008).

Jenis RTIL yang sesuai untuk jenis biomasa tertentu serta kondisi pelarutan dapat dilihat pada Tabel 3.

No.	Jenis RTIL	Bentuk sampel kayu	Kondisi pelarutan	% biomasa
1	BmimCl	Serpihan kayu	130°C , 15 jam	Nd
2	AmimCl	Bubukan kayu	80°C , 8 jam	8
3	BenzilmimCl	Kayu pinus	130°C , 8 jam	5
4	MethoxybenzimimCl	Kayu pinus	130°C , 8 jam	5

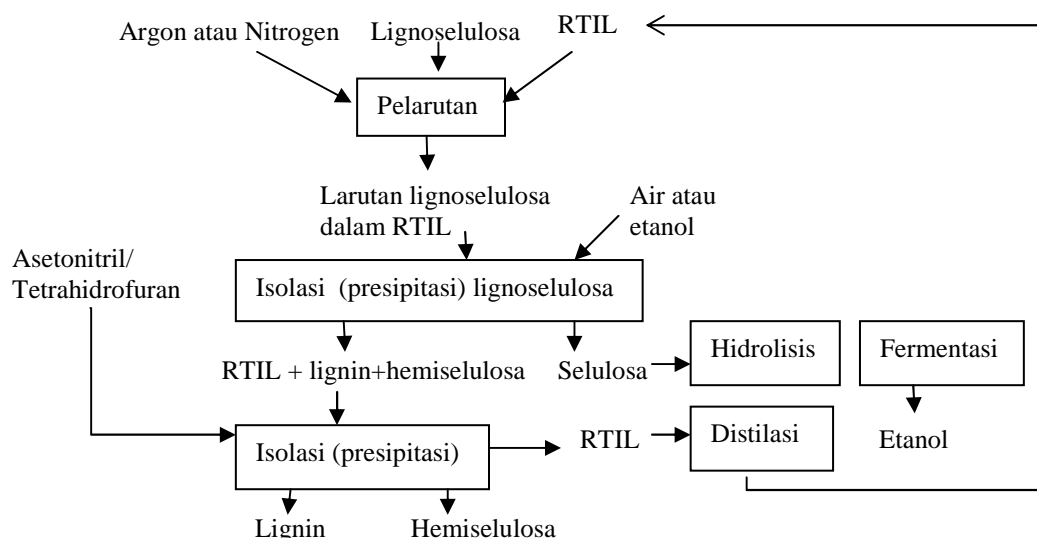
2.3 Delignifikasi menggunakan RTIL

Kelemahan proses delignifikasi lignoselulosa menggunakan asam pada suhu di atas 160°C menyebabkan lignin mengendap dipermukaan selulosa ketika proses pendinginan. Pengendapan lignin dapat menghambat proses enzimatik selulosa menjadi monosakarida. Kelemahan ini dapat diatasi dengan menggunakan pelarut ion cair. Untuk pelarutan lignoselulosa adalah garam imidazonium misalnya 1-allyl-3-methylimidazonium chloride (AMIMCl) dan 1-butyl-3-methylimidazonium chloride (BMIMCl). Pelarutan biomasa oleh ion cair karena ion cair dapat berikatan hidrogen dengan

komponen-komponen yang menyusun lignoselulosa sehingga lignoselulosa akan terurai menjadi selulosa, lignin dan hemiselulosa. Selulosa dipisahkan dari campuran dengan cara menambahkan pelarut polar seperti air atau etanol. Pelarut RTIL dapat digunakan kembali dengan penguapan anti solven (air/etanol) atau menggunakan membran *reverse osmosis*, *salting out* atau dengan penukar ion dan selanjutnya dapat digunakan kembali sebagai pelarut. Skema delignifikasi menggunakan RTIL ditampilkan pada Gambar 3. Aplikasi RTIL sampai tahun 2012 ditampilkan pada Tabel 2.

Tabel 2. Aplikasi RTIL dalam berbagai-bagai bidang.

No.	Bidang	Aplikasi	Jenis RTIL	Referensi
1.	Nuklir	Pemisahan produk actinide dan fission.	1-butyl-3-methylimidazolium chloride (bmimCl), 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluoro-phosphate (bmimPF ₆), 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulphonyl) imide (bmimNTf ₂)	Rao et al, 2008.
2.	Reaksi Kimia	Pelarut dalam oksidasi hidrogen	Jenis RTIL: [C ₂ mim][NTf ₂], [C ₄ mim][NTf ₂], [N ₆ ,2,2,2][NTf ₂], dll	Debbie et al, 2008
3.	Pemisahan menggunakan Membran	Bahan pembentuk membran untuk pemisahan gas: CO ₂ /N ₂ , CO ₂ /CH ₄ , dan CO ₂ /H ₂	Vinylimidazolium	Trevor et al, 2012
4.	Elektrokimia	Pelarut pada reaksi oksidasi ruthenocene	[C ₄ mim][NTf ₂].	Emma et al, 2011
5.	Elektrolit	Elektrolit	[EtNH ₃][NO ₃]	Galiński et al, 2006
6.	Pemisahan	Pelarut dan anti mikroba.	Garam tetrabutylammonium (TBA) : formate, acetate, propionate, butyrate, benzoate, nitrobenzoate, cinnamate, salicylate, sulfanilate, linoleate, dan oleate	Salman et al, 2009
7.	Pengolahan limbah	Penyerap zat warna limbah industri tekstil	[bmim][PF ₆]	Hsiu et al, 2011



Gambar 3. Skema proses konversi lignoselulosa menjadi bioetanol.

3. Kesimpulan

Room Temperatur Ionic Liquid (RTIL) kini sedang dalam pengembangan dan penelitian terutama untuk diaplikasikan dalam konversi biomasa menjadi *biofuel*. RTIL merupakan peluang baru dalam usaha mengeleminasi hambatan komersialisasi *biofuel* karena RTIL dapat disintesis dengan teknologi sederhana dan mudah. Bahan baku tersedia dan mudah didapat dan murah. Penelitian yang harus dilakukan selanjutnya adalah mengaplikasikan RTIL dalam proses proses yan lain seperti proses konversi mikroalga sebagai bahan baku *biofuel*. Mikroalga adalah bahan baku terbarukan generasi ketiga yang diharapkan mampu untuk menggantikan bahan baku fosil.

4. Daftar pustaka

- Debbie S. Silvester , Kristopher R. Ward, Leigh Aldous, Christopher Hardacre, Richard G. Compton. 2008. The electrochemical oxidation of hydrogen at activated platinum electrodes in room temperature ionic liquids as solvents. *Journal of Electroanalytical Chemistry* , 53–60.
- Dimitris Argyropoulos. 2008. Use of Lignocellulosics solvated in Ionic Liquids For Production Of Biofuels. United State Patent Application Publication US 2008/0190013 A1.
- Emma I. Rogers, Nathan S. Lawrence, Richard G. Compton. 2011. The electrochemical oxidation of ruthenocene in various room temperature ionic liquids. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 657, 144–149.
- Guor-Tzo Wei, Zusing Yang, Chao-Jung Chen. 2003. Room temperature ionic liquid as a novel medium for liquid/liquid extraction of metal ions. *Analytica Chimica Acta*, 488, 183–192.
- Hsiu-Liang Chen, Shuo-Kai Chang, Chia-Ying Lee, Li-Lin Chuang, Guor-Tzo Wei. 2010. Preconcentration of aqueous dyes through phase-transfer liquid-phase microextraction with a room-temperature ionic liquid. *Analytica Chimica Acta* ,
- Jinxing Long, Bin Guo, Junjiang Teng, Yinghao Yu, Lefu Wang, Xuehui Li. 2011. SO₃H-functionalized ionic liquid: Efficient catalyst for bagasse liquefaction. *Bioresource Technology* 102, 10114–10123.
- Katarzyna Wilpiszewska, Tadeusz Spychaj. 2011. Ionic liquids: Media for starch dissolution, plasticization and modification. *Carbohydrate Polymers* , 86, 424–428.
- Keith Waldron. 2010. Bioalcohol Production. Boca Raton Boston New York Washington, DC. CRC Press.
- Maciej Galiński, Andrzej Lewandowski, Izabela Stępnia. 2006. Ionic liquids as electrolytes. *Electrochimica Acta*, 51, 5567–5580.
- Mahreni, Adi Ilcham. 2011. Pengembangan Teknologi Bersih Berbasis Hidrogen Menggunakan Sumber Daya Alam Indonesia. Prosiding Seminar Teknik Kimia “Kejuangan” UPN “Veteran Yogyakarta, Februari 2011, MU02-1.
- Michael FitzPatrick , Pascale Champagne, Michael F. Cunningham, Ralph A. Whitney. 2010. A biorefinery processing perspective: Treatment of lignocellulosic materials for the production of value-added products. *Bioresource Technology*, 101, 8915–8922.
- Patil R.S., M.R. Kokate, P.P. Salvi, S.S. Kolekar C. R. 2011. A novel one step synthesis of silver nanoparticles using room temperature ionic

- liquid and their biocidal activity. *Chimie* 14, 1122–1127.
- Salman M.Saadeh, ZeyadYasseen, Fadel A.Sharif, Hazem M.Abu Shawish. 2009. New room temperature ionic liquids with interesting ecotoxicological and antimicrobial properties. *Ecotoxicology and Environmental Safety* ,72, 1805–1809.
- Trevor K. Carlisle, Garret D. Nicodemusa, Douglas L. Gina, Richard D. Noblea. 2012. CO₂/light gas separation performance of cross-linked poly(vinylimidazolium) gel membranes as a function of ionic liquid loading and cross-linker content. *Journal of Membrane Science* xxx, xxx– xxx.
- Valery B. Agbor, Nazim Cicek, Richard Sparling, Alex Berlin, David B. Levin. 2011. Biomass pretreatment: Fundamentals toward application. Research review paper. *Biotechnology Advances*, 29, 675–685.
- Vasudeva Rao P.R., K.A. Venkatesan, T.G. Srinivasan. 2008. Studies on applications of room temperature ionic liquids Chemistry Group, Indira Gandhi Centre for Atomic Research, Kalpakkam 603102, India. *Progress in Nuclear Energy* 50, 449-455.